



P.B.5818 - Patentlaan 2
2280 HV Rijswijk (ZH)
NL +31 70 340 2040
TX 31651 epo nl
FAX +31 70 340 3016

Europäisches
Patentamt
Zweigstelle
in Den Haag
Recherche-
abteilung

European
Patent Office
Branch at
The Hague
Search
division

Office européen
des brevets
Département à
La Haye
Division de la
recherche

Nicholls, Kathryn Margaret
MEWBURN ELLIS
York House
23 Kingsway
London WC2B 6HP
GRANDE BRETAGNE

RECEIVED

17 JUN 2002

RECORDS ENTD.
RECORDS SEEN
DIARY ENTD.
PSPFWAL ENTD X.....
ALREADY ENTD.

Datum/Date

17.06.02

Zeilchen/Ref./Réf. KMN/EP5964028	Anmeldung Nr./Application No./Demande n°/Patent Nr./Patent No./Brevet n°. 00919155.2-2102-JP0002646
Anmelder/Applicant/Demandeur/Patentinhaber/Propriétaire/Titulaire Ajinomoto Co., Inc.	

COMMUNICATION

The European Patent Office herewith transmits as an enclosure the European search report for the above-mentioned European patent application.

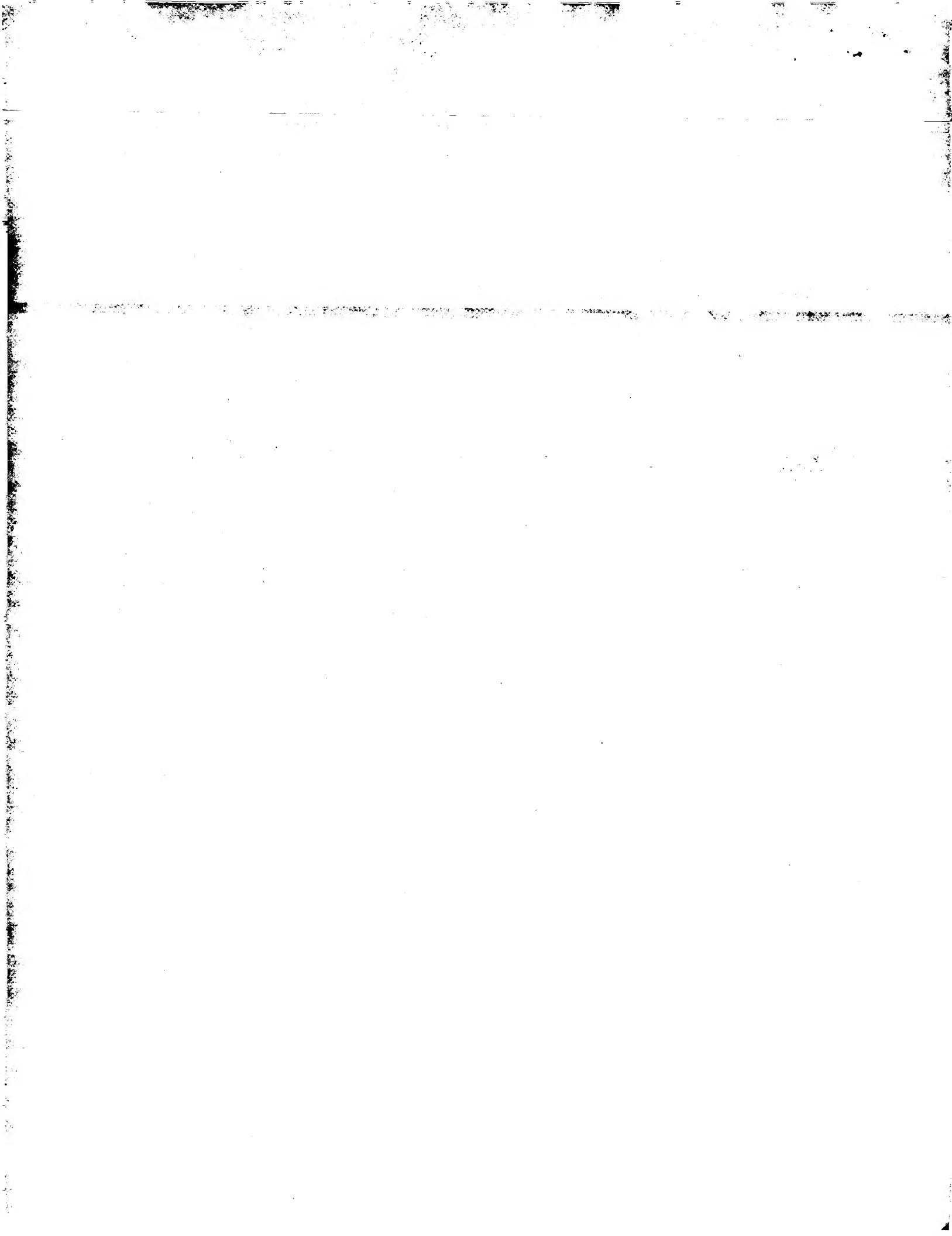
If applicable, copies of the documents cited in the European search report are attached.

- Additional set(s) of copies of the documents cited in the European search report is (are) enclosed as well.



REFUND OF THE SEARCH FEE

If applicable under Article 10 Rules relating to fees, a separate communication from the Receiving Section on the refund of the search fee will be sent later.





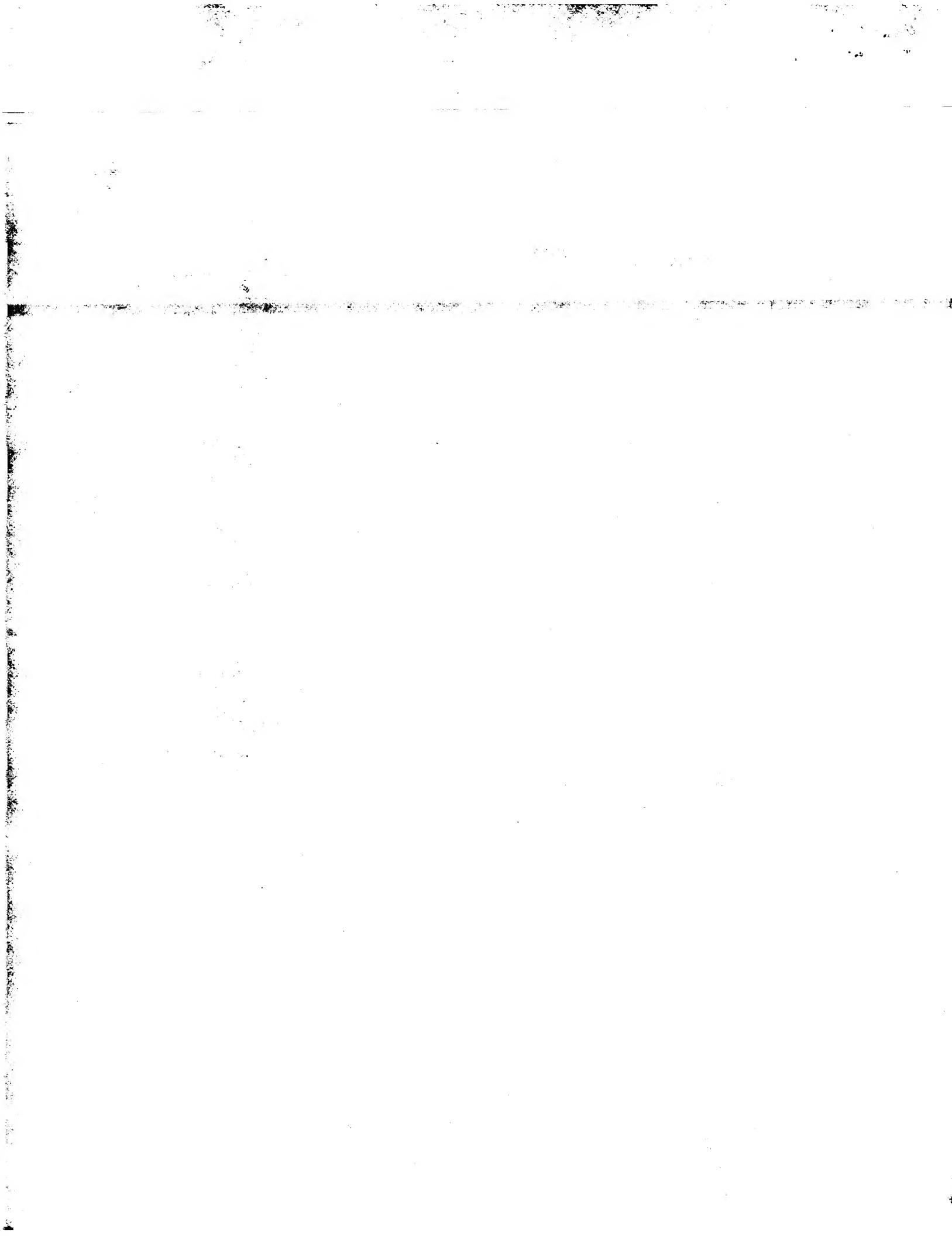
European Patent
Office

**SUPPLEMENTARY
EUROPEAN SEARCH REPORT**

Application Number

EP 00 91 9155

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages		
A	US 4 130 546 A (GOTO KAZUO ET AL) 19 December 1978 (1978-12-19) * column 2-4; example 1 *	1-5	C08G59/20 C08G59/40 H01L21/60 H01L23/29
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 08, 30 June 1999 (1999-06-30) -& JP 11 071445 A (TOSHIBA CHEM CORP), 16 March 1999 (1999-03-16) * abstract *	1-5	H01L23/31 C08L63/08 C09D163/00 C08G59/34
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 02, 28 February 1997 (1997-02-28) -& JP 08 277320 A (DAICEL CHEM IND LTD), 22 October 1996 (1996-10-22) * abstract *	1-5	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 03, 29 March 1996 (1996-03-29) -& JP 07 304854 A (TOSHIBA CHEM CORP), 21 November 1995 (1995-11-21) * abstract *	1-5	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 02, 29 February 1996 (1996-02-29) -& JP 07 268277 A (TOSHIBA CHEM CORP), 17 October 1995 (1995-10-17) * abstract *	1-5	
The supplementary search report has been based on the last set of claims valid and available at the start of the search.		TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)	
		C08L C08G C09D H01L	
1	Place of search MUNICH	Date of completion of the search 7 June 2002	Examiner Marquis, D
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document	
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document			



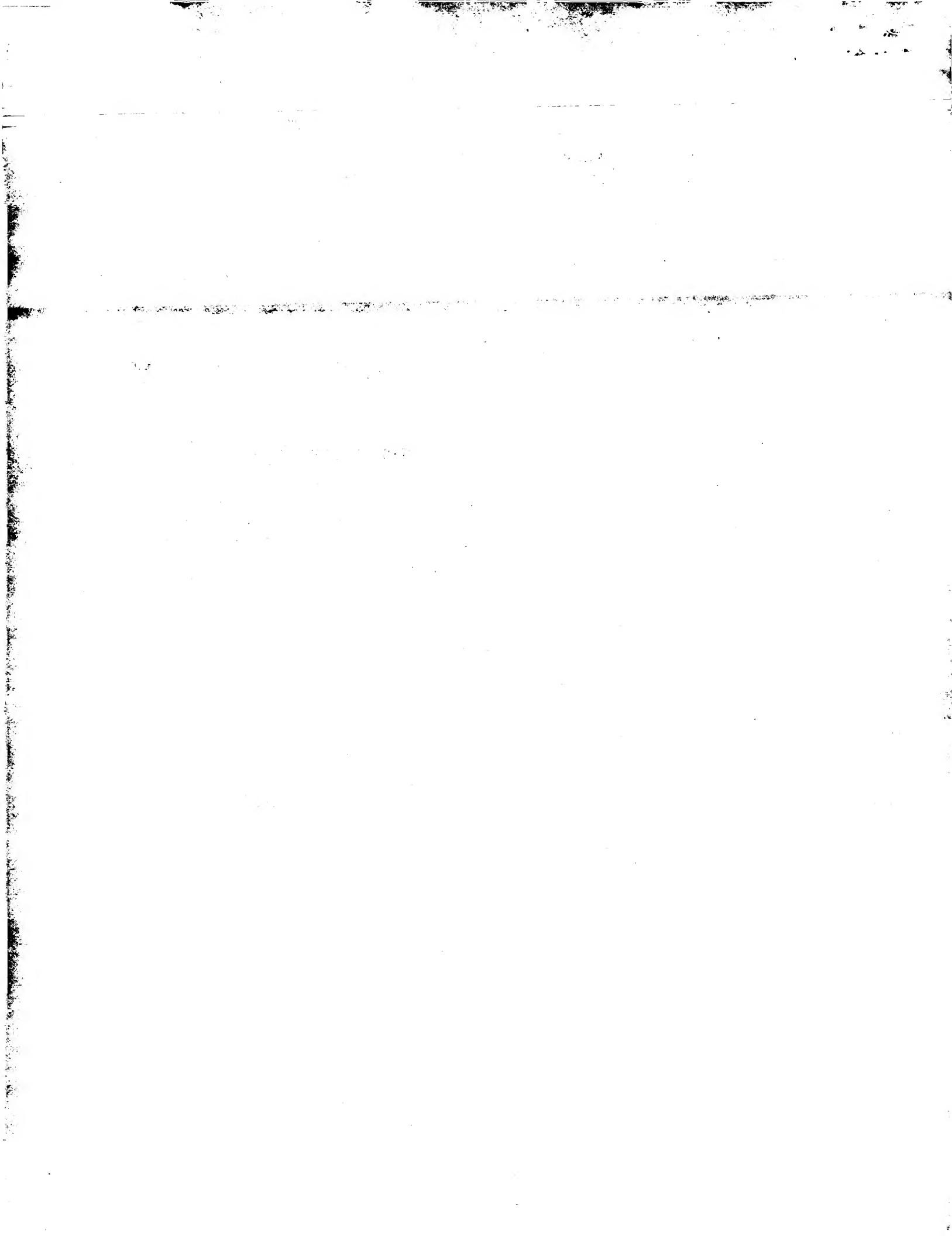
**ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.**

EP 00 91 9155

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

07-06-2002

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4130546	A	19-12-1978	JP 988930 C JP 53050247 A JP 54022240 B JP 1012382 C JP 53051298 A JP 55001295 B JP 963511 C JP 53044512 B JP 53056296 A JP 963512 C JP 53044513 B JP 53057299 A DE 2746789 A1	29-02-1980 08-05-1978 04-08-1979 29-08-1980 10-05-1978 12-01-1980 20-07-1979 29-11-1978 22-05-1978 20-07-1979 29-11-1978 24-05-1978 03-05-1978
JP 11071445	A	16-03-1999	NONE	
JP 08277320	A	22-10-1996	NONE	
JP 07304854	A	21-11-1995	NONE	
JP 07268277	A	17-10-1995	NONE	



DOCKET NO.: 215207 US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: ORIKABE, Hiroshi et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP00/02646

INTERNATIONAL FILING DATE: April 21, 2000

FOR: THERMOSETTING RESIN COMPOSITION AND FLEXIBLE CIRCUIT OVERCOATING MATERIAL COMPRISING THE SAME

**REQUEST FOR CONSIDERATION OF DOCUMENTS
CITED IN INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Assistant Commissioner for Patents

Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that applicant(s) request that the Examiner consider the documents cited in the International Search Report according to MPEP §609 and so indicate by a statement in the first Office Action that the information has been considered. When the Form PCT/DO/EO/903 indicates both the search report and copies of the documents are present in the national stage file, there is no requirement for the applicant(s) to submit them (1156 O.G. 91 November 23, 1993).

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION
(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date of mailing: 02 November 2000 (02.11.00)	in its capacity as elected Office
International application No.: PCT/JP00/02646	Applicant's or agent's file reference: DF39PCT/B546
International filing date: 21 April 2000 (21.04.00)	Priority date: 22 April 1999 (22.04.99)
Applicant: ORIKABE, Hiroshi et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:
23 August 2000 (23.08.00)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer: J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

特許協力条約

E P

U S

PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 D F 3 9 P C T の書類記号 /B 5 4 6	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JPOO/02646	国際出願日 (日.月.年) 21.04.00	優先日 (日.月.年) 22.04.99	
出願人(氏名又は名称) 味の素株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
 - この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
 - この国際出願に含まれる書面による配列表
 - この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
 - 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
 - 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
 - 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
 - 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は 出願人が提出したものと承認する。

次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は 出願人が提出したものと承認する。

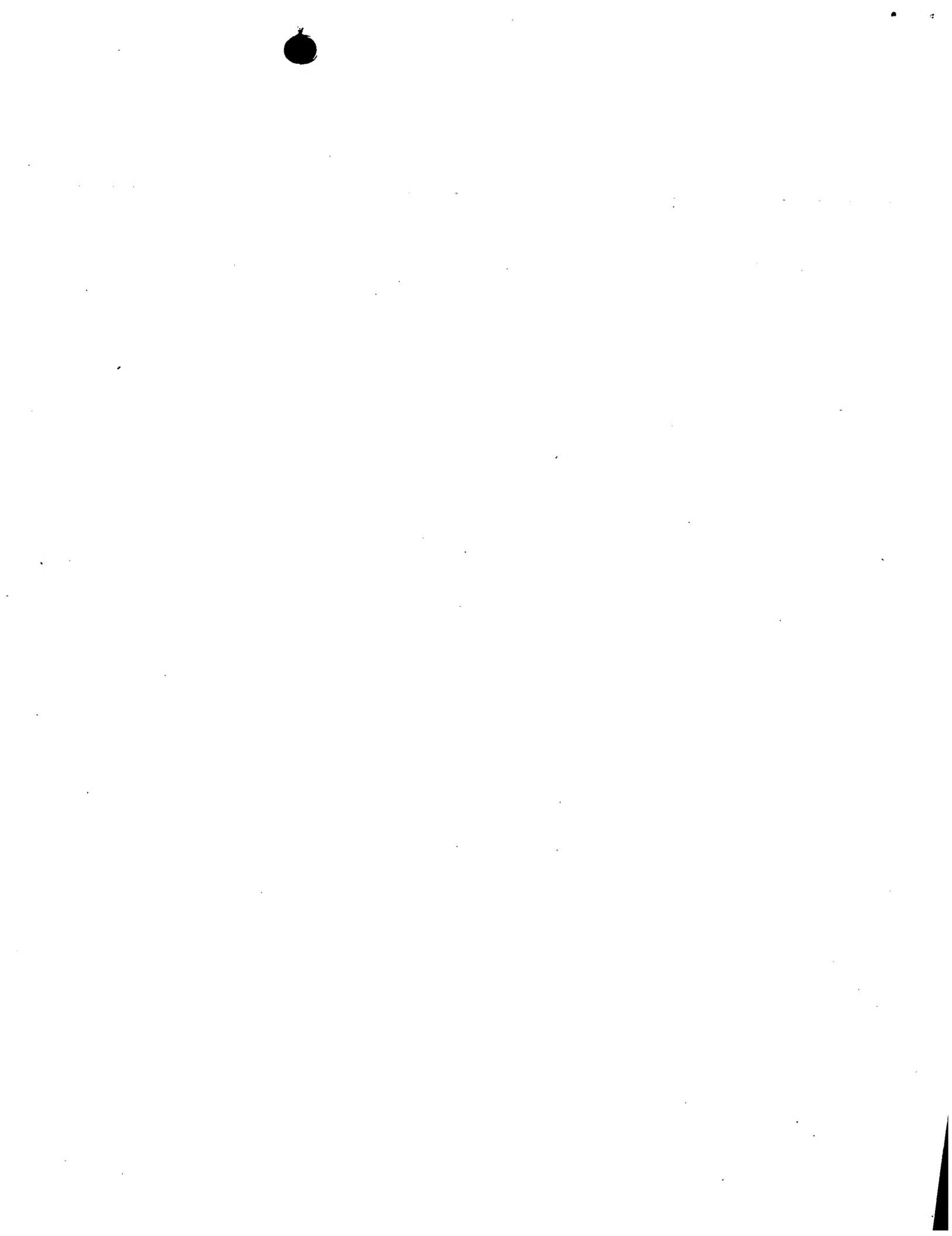
第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 _____ 図とする。 出願人が示したとおりである。

なし

出願人は図を示さなかった。

本図は発明の特徴を一層よく表している。



第三欄 要約（第1ページの5の続き）

本願明細書には、数平均分子量が800～35,000であり、1分子当たりの平均官能基数が2より大きく、かつ官能基当量が150～2,000g/molであるエポキシ樹脂（成分(A)）、ならびに、数平均分子量が800～35,000であり、1分子当たりの平均官能基数が2より大きく、官能基当量が150～2,000g/molであり、アミノ基、カルボキシル基、酸無水物基、メルカプト基、水酸基、イソシアネート基およびヒドラジド基のうちの一種以上の官能基を含有しかつblock化したカルボキシル基を持たない樹脂（成分(B)）を含有し、そして成分(A)のエポキシ基に対する成分(B)のエポキシ基と反応し得る官能基の総当量比が0.5～2.0であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物が開示され、この熱硬化性樹脂組成物は硬化収縮による反りが少なく、柔軟性に優れるので、フレキシブル回路基板用オーバーコート剤、TAB方式のフィルムキャリア用オーバーコート剤などとして有用である。



37
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference DF39PCT/B546	FOR FURTHER ACTION	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. PCT/JP00/02646	International filing date (day/month/year) 21 April 2000 (21.04.00)	Priority date (day/month/year) 22 April 1999 (22.04.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 59/20, 59/40, H01L 21/60, 23/29, 23/31		
Applicant AJINOMOTO CO., INC.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I Basis of the report
- II Priority
- III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV Lack of unity of invention
- V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI Certain documents cited
- VII Certain defects in the international application
- VIII Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 23 August 2000 (23.08.00)	Date of completion of this report 06 September 2000 (06.09.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/02646

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

 the international application as originally filed the description:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

 the claims:

pages _____, as originally filed

pages _____, as amended (together with any statement under Article 19

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

 the drawings:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

 the sequence listing part of the description:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

 the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)). the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)). the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

 contained in the international application in written form. filed together with the international application in computer readable form. furnished subsequently to this Authority in written form. furnished subsequently to this Authority in computer readable form. The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished. The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.4. The amendments have resulted in the cancellation of: the description, pages _____ the claims, Nos. _____ the drawings, sheets/fig _____5. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/02646

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-5	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-5	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-5	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The thermosetting resin composition used in claims 1-5 is not stated in document 1 [US, 5477080, A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 19 December, 1995 (19.12.95), the claims, & JP, 6-283575, A, the claims, & US, 5814879, A], document 2 [EP, 851726, A2 (Ajinomoto Co., Inc.), 1 July, 1998 (01.07.98), the claims, JP, 11-87927, A, the claims] or document 3 [JP, 11-74317, A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 16 March, 1999 (16.03.99), the claims, column [0020] (Family: none)] respectively cited in the ISR. So, the subject matters of claims 1-5 appear to be novel and to involve an inventive step.



特許協力条約

PCT

国際予備審査報告

02/11

RECD 22 SEP 2000

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT 36条及びPCT規則70]

785

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 DF39PCT/B546	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/02646	国際出願日 (日.月.年) 21.04.00	優先日 (日.月.年) 22.04.99
国際特許分類 (IPC) Int. Cl' C08G 59/20, C08G 59/40, H01L 21/60, H01L 23/29, H01L 23/31		
出願人（氏名又は名称） 味の素株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT 36条）の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

- この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関に対して訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I 国際予備審査報告の基礎
- II 優先権
- III 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV 発明の單一性の欠如
- V PCT 35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ある種の引用文献
- VII 国際出願の不備
- VIII 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 23.08.00	国際予備審査報告を作成した日 06.09.00
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 小林均 電話番号 03-3581-1101 内線 6436
	4 J 8016

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。PCT規則70.16, 70.17)

 出願時の国際出願書類

<input type="checkbox"/>	明細書 第	ページ、	出願時に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	明細書 第	ページ、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	明細書 第	ページ、	付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	請求の範囲 第	項、	出願時に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	請求の範囲 第	項、	PCT19条の規定に基づき補正されたもの
<input type="checkbox"/>	請求の範囲 第	項、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	請求の範囲 第	項、	付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	図面 第	ページ/図、	出願時に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	図面 第	ページ/図、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	図面 第	ページ/図、	付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	明細書の配列表の部分 第	ページ、	出願時に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	明細書の配列表の部分 第	ページ、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	明細書の配列表の部分 第	ページ、	付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- 國際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
- PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
- 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- この国際出願に含まれる書面による配列表
- この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
- 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
- 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
- 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
- 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- 明細書 第 _____ ページ
- 請求の範囲 第 _____ 項
- 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c)) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)



V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲 1-5

有

請求の範囲

無

進歩性 (I S)

請求の範囲 1-5

有

請求の範囲

無

産業上の利用可能性 (I A)

請求の範囲 1-5

有

請求の範囲

無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

請求の範囲1-5において用いられている熱硬化性樹脂組成物は、国際調査報告で引用された文献1 [U.S., 5477080, A (MITSUI MINING & SMELTING CO LTD), 19. 12月. 1995 (19. 12. 95), Claim&JP, 6-283575, A, 特許請求の範囲& U.S., 5814879, A]、文献2 [EP, 851726, A2 (AJINOMOTO CO INC), 1. 7月. 1998 (01. 07. 98), Claim&JP, 11-87927, A, 特許請求の範囲]、文献3 [JP, 11-74317, A (三井金属鉱業株式会社), 16. 3月. 1999 (16. 03. 99), 特許請求の範囲, [0020] 欄 (ファミリーなし)] には明記されておらず、請求の範囲1-5は新規性・進歩性を有する。



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

**NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SHIMOKOSHI, Masao
Taka-ai Building, 9th Floor
15-2, Nihombashi 3-chome
Chuo-ku, Tokyo 103-0027
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 19 May 2000 (19.05.00)	
Applicant's or agent's file reference DF39PCT/B546	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP00/02646	International filing date (day/month/year) 21 April 2000 (21.04.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 22 April 1999 (22.04.99)
Applicant AJINOMOTO CO., INC. et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
22 April 1999 (22.04.99)	11/115081	JP	05 May 2000 (05.05.00)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer Shinji IGARASHI Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	--



PATENT COOPERATION TREA

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

Date of mailing (day/month/year)

02 November 2000 (02.11.00)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SHIMOKOSHI, Masao
 Taka-ai Building, 9th Floor
 15-2, Nihombashi 3-chome
 Chuo-ku, Tokyo 103-0027
 JAPON



Applicant's or agent's file reference

DF39PCT/B546

IMPORTANT NOTICE

International application No.

PCT/JP00/02646

International filing date (day/month/year)

21 April 2000 (21.04.00)

Priority date (day/month/year)

22 April 1999 (22.04.99)

Applicant

AJINOMOTO CO., INC. et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

EP,JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 02 November 2000 (02.11.00) under No. WO 00/64960

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

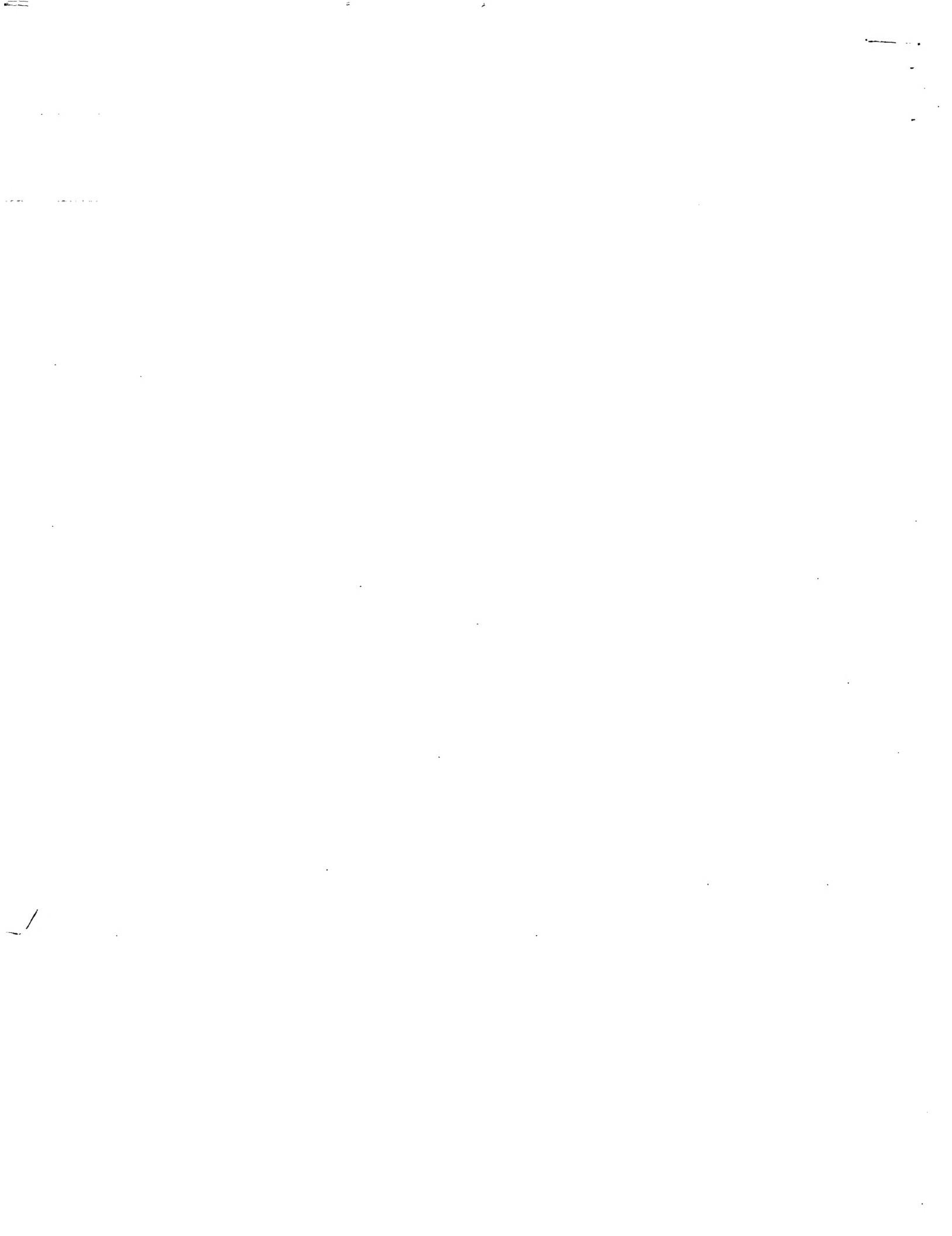
The International Bureau of WIPO
 34, chemin des Colombettes
 1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

J. Zahra

Telephone No. (41-22) 338.83.38



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02646

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl⁷ C08G59/20, C08G59/40, H01L21/60, H01L23/29,
 H01L23/31

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 Int.Cl⁷ C08G59/20-38, C08G59/40-66, H01L21/60,
 H01L23/29, H01L23/31

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 5477080, A (MITSUI MINING & SMELTING CO LTD), 19 December, 1995 (19.12.95), Claim&JP, 6-283575, A, Claims & US, 5814879, A	1-5
A	EP, 851726, A2 (AJINOMOTO CO INC), 01 July, 1998 (01.07.98), Claim &JP, 11-87927, A, Claims	1-5
A	JP, 11-74317, A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 16 March, 1999 (16.03.99), Claims; Par. No. [0020] (Family: none)	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 17 July, 2000 (17.07.00)

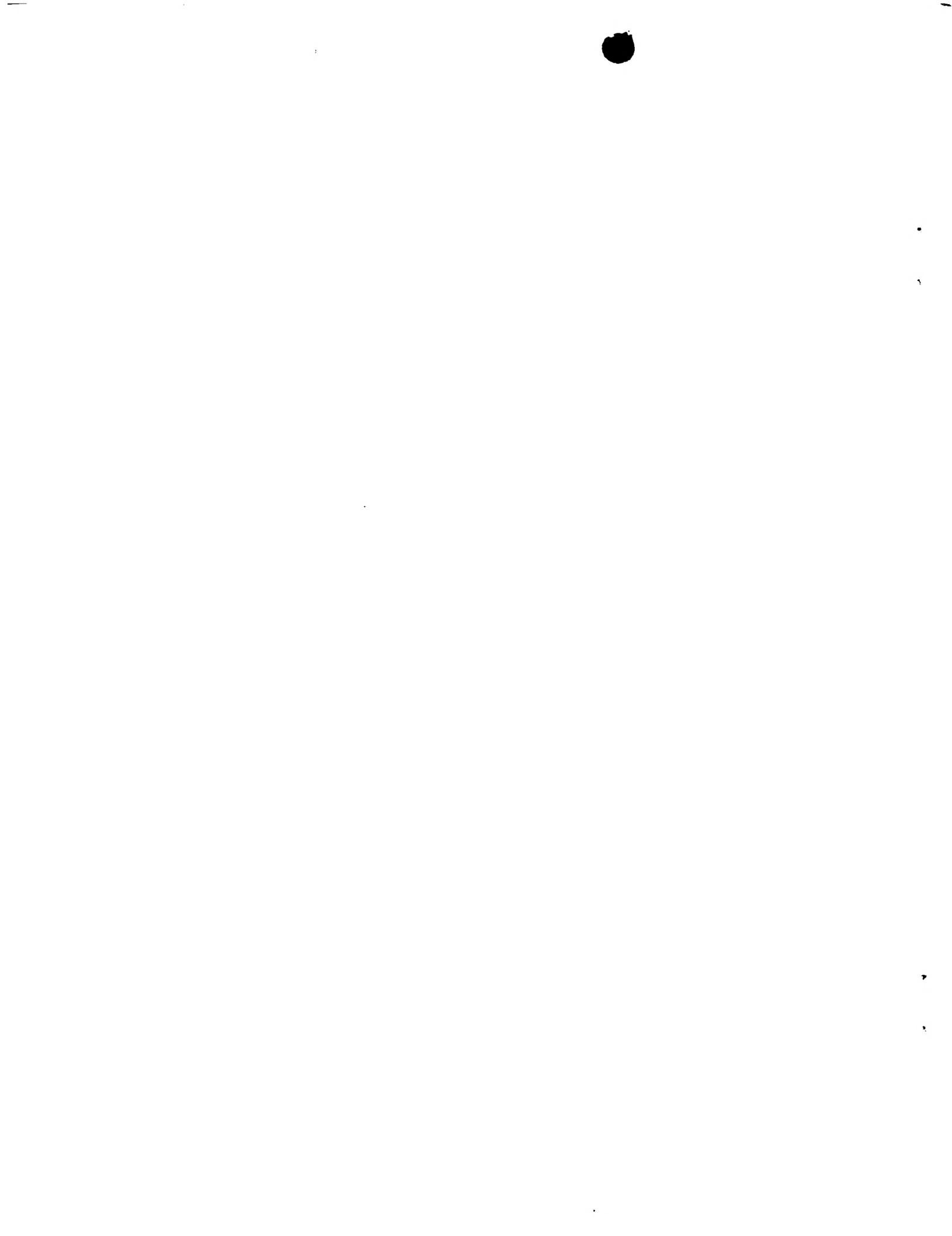
Date of mailing of the international search report
 25 July, 2000 (25.07.00)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/02646

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C17 C08G59/20, C08G59/40, H01L21/60, H01L23/29,
H01L23/31

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C17 C08G59/20-38, C08G59/40-66, H01L21/60,
H01L23/29, H01L23/31

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WP I/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	U.S., 5477080, A (MITSUI MINING & SMELTING CO LTD), 19. 12月. 1995 (19. 12. 95), Claim&JP, 6-283575, A, 特許請求の範囲& U.S., 5814879, A	1-5
A	E.P., 851726, A2 (AJINOMOTO CO INC), 1. 7月. 19 98 (01. 07. 98), Claim&JP, 11-8792 7, A, 特許請求の範囲	1-5
A	JP, 11-74317, A (三井金属鉱業株式会社), 16. 3 月. 1999 (16. 03. 99), 特許請求の範囲, [0020] 欄 (ファミリーなし)	1-5

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であつて出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であつて、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であつて、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 17. 07. 00	国際調査報告の発送日 25.07.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 小林 均 電話番号 03-3581-1101 内線 3455 4J 8016



PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類7 C08G 59/20, 59/40, H01L 21/60, 23/29, 23/31	A1	(11) 国際公開番号 WO00/64960 (43) 国際公開日 2000年11月2日(02.11.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02646 (22) 国際出願日 2000年4月21日(21.04.00) (30) 優先権データ 特願平11/115081 1999年4月22日(22.04.99) JP (71) 出願人（米国を除くすべての指定国について） 味の素株式会社(AJINOMOTO CO., INC.)[JP/JP] 〒104-8315 東京都中央区京橋一丁目15番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者；および (75) 発明者／出願人（米国についてのみ） 織壁 宏(ORIKABE, Hiroshi)[JP/JP] 坂本弘志(SAKAMOTO, Hiroshi)[JP/JP] 横田忠彦(YOKOTA, Tadahiko)[JP/JP] 〒210-8681 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の素株式会社 アミノサイエンス研究所内 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 霜越正夫, 外(SHIMOKOSHI, Masao et al.) 〒103-0027 東京都中央区日本橋三丁目15番2号 高愛ビル9階 Tokyo, (JP)	(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書	

(54)Title: **THERMOSETTING RESIN COMPOSITION AND FLEXIBLE-CIRCUIT OVERCOATING MATERIAL
COMPRISING THE SAME**

(54)発明の名称 热硬化性樹脂組成物およびこれを用いたフレキブル回路オーバーコート剤

(57) Abstract

A thermosetting resin composition characterized in that it comprises an epoxy resin (ingredient (A)) having a number-average molecular weight of 800 to 35,000, more than two functional groups per molecule on the average, and a functional group equivalent of 150 to 2,000 g/mol and a resin (ingredient (B)) having a number-average molecular weight of 800 to 35,000, more than two functional groups per molecule on the average, and a functional group equivalent of 150 to 2,000 g/mol, containing one or more functional groups selected among amino, carboxyl, acid anhydride, mercapto, hydroxyl, isocyanate, and hydrazide groups, and containing no blocked carboxyl groups, and that the total amount of all the functional groups of the ingredient (B) which are reactive with epoxy is from 0.5 to 2.0 equivalents based on the epoxy groups of the ingredient (A). The composition is reduced in warpage caused by cure shrinkage and has excellent flexibility. It is hence useful as an overcoating material for flexible circuit boards, an overcoating material for film carriers for use in TAB, etc.

本願明細書には、数平均分子量が800～35,000であり、1分子当たりの平均官能基数が2より大きく、かつ官能基当量が150～2,000g/molであるエポキシ樹脂（成分(A))、ならびに、数平均分子量が800～35,000であり、1分子当たりの平均官能基数が2より大きく、官能基当量が150～2,000g/molであり、アミノ基、カルボキシル基、酸無水物基、メルカプト基、水酸基、イソシアネート基およびヒドラジド基のうちの一種以上の官能基を含有しかつブロック化したカルボキシル基を持たない樹脂（成分(B))を含有し、そして成分(A)のエポキシ基に対する成分(B)のエポキシ基と反応し得る官能基の総当量比が0.5～2.0であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物が開示され、この熱硬化性樹脂組成物は硬化収縮による反りが少なく、柔軟性に優れるので、フレキシブル回路基板用オーバーコート剤、TAB方式のフィルムキャリア用オーバーコート剤などとして有用である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スードーン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スウェーデン
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴー
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ	共和国		TT	トリニダッド・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴー	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ベトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明細書

熱硬化性樹脂組成物およびこれを用いたフレキシブル回路オーバーコート剤

(技術分野)

本発明は、硬化収縮による反りが小さく、柔軟性に優れた硬化塗膜を与えるエポキシ系の熱硬化性樹脂組成物に関するものであり、さらにはこれを用いたフレキシブル回路基板用オーバーコート剤に関するものであり、さらにはこのオーバーコート剤を塗布したフィルムキャリア及びそのフィルムキャリアを用いたキャリアデバイスに関する。

(背景技術)

包装材料やフィルムなどのような柔軟性のある基材同士の接着や、これら表面のコーティングにおいては、それに用いる接着剤やコーティング剤の硬化収縮や硬化物の硬度の影響をできるだけ小さくさせる必要がある。このため、このような用途に適用される接着剤やコーティング剤には、硬化収縮ができるだけ小さく、かつ、十分な可とう性を有する硬化物を与えるものが要求されてきた。可とう性硬化物を与える熱硬化性組成物としては、従来、天然および合成ゴム、ウレタン系樹脂、シリコン系樹脂、さらには、これら骨格を有する変成エポキシ樹脂などを主成分とした組成物が知られている。しかしながら、ゴム系樹脂組成物は比較的安価に製造でき、その硬化物は可とう性に優れている反面、耐候性、耐熱性および耐薬品性に劣り、これら欠点を改善する試みもなされているがその効果は十分ではなく、逆に湿度温度のかかる環境下での使用に当たり脱塩素化を起こしたりするので、近年の環境問題への認識の高まりから塩素系樹脂の使用が敬遠されるなどの問題点が指摘されている。また、ウレタン系樹脂組成物も、同様に、

その硬化物は可とう性に優れる反面、耐候性、耐薬品性、耐熱性等の点で十分とはいがたい。さらに、シリコン系樹脂組成物は、その硬化物は可とう性と耐候性、耐薬品性、耐熱性等の性能とを両立させることができるもの、材料コストが高く、更に他の基材への密着性が悪いためプライマーによる下地処理が必要となるなど、同様に欠点がある。一方、ゴム変成やウレタン変成、シリコン変成などを施したエポキシ樹脂を主成分とする樹脂組成物も、その硬化物は適度な可とう性と耐候性、耐薬品性、耐熱性等の性能とを有するため広く用いられているが、それでも未だ柔軟性と硬化収縮の大きさの点で、十分に満足のできるものは得られていない。

また、熱硬化性樹脂組成物については、これら上述した諸特性に加えて、電気絶縁性や耐メッキ性などの機能も要求される用途として、近年、そのニーズが急速に高まりつつあるフレキシブル回路基板の表面保護膜が挙げられる。フレキシブル配線回路基板の表面保護膜としては、従来、カバーレイフィルムと呼ばれるポリイミドフィルムを用いることが主流である。カバーレイフィルムを用いた保護膜の形成は、まず回路パターンに合わせた金型をつくり、これを用いて保護膜となるフィルムを打ち抜き、さらに打ち抜いたフィルムを接着剤を用いて基材に張り付けるという手順で行う。このため、工程が複雑で作業性の点であまり好ましくない。一方、前述したような、可とう性を付与した変成エポキシ樹脂等を主成分とする熱硬化型のオーバーコート剤をスクリーン印刷法により塗布して硬化させる方法も知られている。この方法は、工程が単純であるため作業性の点では好ましいのであるが、硬化収縮による反りや柔軟性などの特性面で未だ不十分であり、主に付加価値の低い基板にしか適用されていない。

さらに、フレキシブル回路基板の技術を生かして、I Cパッケージの高密度化や薄型化を目的に、近年、フィルムキャリアを用いたT A B方式がますます用いられるようになってきている。この方式は、主に液晶駆動用 I Cのパッケージに

利用されている。フィルムキャリアの基本構成は、主にポリイミドなどの耐熱性絶縁フィルム基材と、これにエポキシ系樹脂を主成分とする接着剤を介して接着された銅箔などの導体とから成り立っており、この銅箔をエッチングして配線パターンを形成している。また、フィルムキャリアデバイスは、このテープキャリアにICを接続し、封止樹脂で封止して製造されるのであるが、IC接続前に工程中のバターンショートや腐食、マイグレーション、ホイスカーなどの発生による信頼性の低下を防ぐために、このフィルムキャリアにもオーバーコート剤により表面保護膜を形成することが一般的である。フィルムキャリアに用いられるオーバーコート剤としては、エポキシ系のものやポリイミド系のものが使用されているが、前者は硬化時の反りや塗膜の柔軟性の点で、また後者はIC封止樹脂との密着性や作業特性などの点で満足できるもののがなく、複数のオーバーコート剤を併用して補いあっているのが現状であった（特開平6-283575号公報）。

（発明の開示）

本発明は、従来の熱硬化性樹脂組成物の問題点であった硬化収縮による反りの発生及びその硬化物の柔軟性不足を改善した熱硬化性樹脂組成物を提供すること、前記特性に加えて、密着性、電気絶縁性、耐薬品性、耐熱性、耐Snメッキ性など一般絶縁保護膜に必要な基本特性をも保有するエポキシ樹脂系のフレキシブル回路基板用オーバーコート剤を提供すること、さらには、TAB方式のフィルムキャリアに用いられるオーバーコート剤を提供すること、さらには、このオーバーコート剤を塗布してなるフィルムキャリアおよびこれを使用したフィルムキャリアデバイスを提供することを目的とするものである。

本発明者は、上記目的を達成するべく鋭意研究の結果、熱硬化性樹脂組成物の構成成分について、従来のように単に可とう性のある骨格の樹脂を用いるだけで

はなく、樹脂の分子量や1分子当たりの官能基数をある範囲に限定した樹脂を用いることにより、硬化物の架橋密度が適度に調整されて、密着性や電気絶縁性、耐薬品性、耐熱性などの一般的な熱硬化性組成物が与える基本特性を保持しながらも、硬化収縮による反りを著しく低減させ、また、より柔軟性の優れた硬化塗膜を得ることができることを見出し、このような知見に基いて本発明を完成させた。

すなわち、先ず、本発明の熱硬化性樹脂組成物の第一は、エポキシ基（含有）樹脂（成分（A））と、カルボキシル基、アミノ基、酸無水物基、ヒドラジド基、メルカブト基、水酸基、イソシアネート基などのエポキシ基と反応する官能基を含有しつつblock化したカルボキシル基を持たない樹脂（成分（B））とを含有し、両種の樹脂について、それらの分子量と1分子当たりの官能基数を次のように規定してなるものである。すなわち、成分（A）として、数平均分子量が800～35,000であり、1分子当たりの平均官能基数が2より大きく、かつ官能基当量が150～2,000g/molであり、そしてポリブタジエンまたは水添ポリブタジエン骨格を有していてもよいエポキシ樹脂、および成分（B）として、数平均分子量が800～35,000であり、1分子当たりの平均官能基数が2より大きく、かつ官能基当量が150～2,000g/molであり、アミノ基、カルボキシル基、酸無水物基、メルカブト基、水酸基、イソシアネート基およびヒドラジド基のうちの一種以上の官能基を含有しつつblock化したカルボキシル基を持たない、そしてポリブタジエンまたは水添ポリブタジエン骨格を有していてもよい樹脂を含有し、そして成分（A）のエポキシ基に対する成分（B）のエポキシ基と反応し得る官能基の総当量数比が0.5～2.0であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物である。

さらに、本発明の熱硬化性樹脂組成物の第二は、前記第一の熱硬化性樹脂組成物にさらなる種類のエポキシ樹脂（成分（c））および樹脂（成分（d））を含

有せしめた熱硬化性樹脂組成物である。すなわち、数平均分子量が7,000～35,000であり、1分子当たりの平均官能基数が2以上で、官能基当量が2,000～18,000 g/molであり、そしてポリブタジエンまたは水添ポリブタジエン骨格を有していてもよいエポキシ樹脂（成分（c））を前記成分（A）のエポキシ樹脂に併用し、両者を総平均当量が700～2,000 g/molとなる割合で含有せしめ（ここに、両エポキシ樹脂を合して成分（C）と言う）、あるいは／ならびに、数平均分子量が7,000～35,000であり、1分子当たりの平均官能基数が2以上で、官能基当量が2,000～18,000 g/molであり、カルボキシル基、アミノ基、酸無水物基、ヒドラジド基、メルカブト基、水酸基、イソシアネート基のうちの一種以上の官能基を含有しかつブロック化したカルボキシル基を持たない、そしてポリブタジエンまたは水添ポリブタジエン骨格を有していてもよい樹脂（成分（d））を前記成分（B）の樹脂に併用し、両者を総平均当量が700～2,000 g/molとなる割合で含有せしめ（ここに、両樹脂を合して成分（D））という）、そして成分（C）のエポキシ基に対する成分（D）のエポキシ基と反応し得る官能基の総当量数比が0.5～2.0であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物である。

本発明は、また、前記の熱硬化性樹脂組成物を用いたことを特徴とするフレキシブル回路基板用オーバーコート剤に関する。本発明は、さらに絶縁性フィルムとその上に金属箔膜で形成されたパターンを有し、折り曲げ部の絶縁フィルムの一部または全てが除去されているフィルムキャリアにおいて、折り曲げ部を含む接続部以外の配線パターン面側にこのオーバーコート剤を塗布して硬化せしめたことを特徴とするフィルムキャリア、さらには、このフィルムキャリアを用いたことを特徴とするフィルムキャリアデバイスである。

以下、本発明を詳細に説明する。

熱硬化性樹脂組成物の硬化物特性に関しては、一般に耐熱性や耐薬品性などは架橋密度を高くするほど向上する特性であり、逆に可とう性などは架橋密度を低くするほど向上する特性である。また、架橋密度を小さくするほど硬化収縮による反りも低減される。よって、これらの特性のバランスを取るためには架橋密度を適度にコントロールする必要があり、具体的には熱硬化性樹脂組成物の構成成分である樹脂の分子量と1分子当たりの官能基数についてある限られた範囲のものを用いることが重要となる。

本発明の熱硬化性樹脂組成物に用いる、数平均分子量が800～35,000であり、1分子当たりの平均官能基数が2より大きく、官能基当量が150～2,000g/molであり、そしてポリブタジエンまたは水添ポリブタジエン骨格を有していてもよいエポキシ樹脂（成分（A））、ならびに、数平均分子量が800～35,000であり、1分子当たりの平均官能基数が2より大きく、官能基当量が150～2,000g/molであり、カルボキシル基、アミノ基、酸無水物基、ヒドラジド基、メルカブト基、水酸基およびイソシアネート基のうちの一種以上の官能基を持ちかつブロック化したカルボキシル基を持たない、そしてポリブタジエンまたは水添ポリブタジエン骨格を有していてもよい樹脂（成分（B））の併用は、耐熱性や耐薬品性などのような高い架橋密度で得られる特性と、柔軟性、低硬化収縮などのような低い架橋密度で得られる特性との両方をバランス良く付与させるのに重要であり、この成分（A）と成分（B）とを当量比で0.5～2.0の範囲で組み合わせて使用することにより最適な架橋密度を得ることが出来るのである。特に、ポリブタジエンのような2重結合を有する（エポキシ）樹脂を使用するときは、2重結合自身も僅かに反応するので、成分（A）および成分（B）のどちらか、あるいは両方について、官能基当量が本発明の規定する上限またはその近傍に位置する700～2,000g/mol程度の

範囲のものを用いることがより好ましく、また水添ポリブタジエンのような2重結合を持たない（エポキシ）樹脂を使用するときは、成分（A）および成分（B）のどちらか、あるいは両方について、官能基当量が300～1, 300 g/mol程度の範囲のものを用いることがより好ましい。官能基当量がこの範囲よりも小さくなる場合は、硬化時の架橋密度が高くなるため、より固い硬化物となり、硬化物について充分な柔軟性を得ることができず、硬化収縮も大きくなる。一方、官能基当量がこの範囲よりも大きくなる場合は、硬化時の架橋密度が低くなるため、より柔軟な硬化物となる反面、硬化物の耐熱性や耐薬品性が著しく低下する。また、成分（A）と成分（B）の混合比が0.5～2.0の範囲から外れる場合は、硬化後も未反応の官能基が多く残存するため、十分に硬化させることができず、必要な物性が得られない。

また、適度な架橋密度を得るために重要なのは系内の全官能基当量であるので、前述した当量の範囲から外れてしまうような当量を持つ樹脂をさらに併用して、系内の全当量数を最適なものに微調整することも好ましい。例えば、エポキシ樹脂として、数平均分子量が7, 000～35, 000であり、1分子当たりの平均官能基数が2以上で、官能基当量が2, 000～18, 000 g/molであり、そしてポリブタジエンまたは水添ポリブタジエン骨格を有していてもよいエポキシ樹脂（成分（C））を前記成分（A）のエポキシ樹脂に併用し（ここに、両エポキシ樹脂を合して成分（C）という）、これらを総平均当量が300～2, 000 g/molとなる割合で含有せしめたもの、および、数平均分子量が7, 000～35, 000であり、1分子当たりの平均官能基数が2以上で、官能基当量が2, 000～18, 000 g/molであり、カルボキシル基、アミノ基、酸無水物基、ヒドラジド基、メルカブト基、水酸基およびイソシアネート基のうちの一種以上の官能基を含有しつつblock化したカルボキシル基を持た

ない、そしてポリブタジエンまたは水添ポリブタジエン骨格を有していてもよい樹脂（成分（d））を前記成分（B）の樹脂に併用し（ここに、両樹脂を合して成分（D）という）、これらを総平均当量が300～2,000g/molとなる割合で含有せしめたものを、各々、前記の成分（A）に対応するエポキシ樹脂成分および前記の成分（B）に対応するエポキシ基と反応する官能基を持つ成分として使用することができる。このとき、両者を成分（C）のエポキシ基に対する成分（D）のエポキシ基と反応し得る官能基の総当量数比が0.5～2.0となる割合で含有せしめることが必要である。

成分（c）および成分（d）は架橋密度を下げる硬化物の柔軟性をより高め、硬化収縮を押さえる働きをするため、官能基当量がこの範囲よりも小さくなる場合は、この効果をあまり発現させることができずあまり好ましくない。また、官能基当量がこの範囲よりも大きくなる場合は、系全体としても十分に硬化させることができず、必要な物性が得られない。

また、成分（B）および成分（d）が持つカルボキシル基、アミノ基、酸無水物基、ヒドラジド基、メルカブト基、水酸基およびイソシアネート基に関する官能基当量とは、エポキシ基1つと反応する反応点の数を基準としており、例えば、1級のアミノ基はエポキシ基と反応する活性水素を2つ保有しているため、アニリン（分子量：93.13）などは2官能性と計算し、官能基当量は46.57となる。

また、成分（A）、成分（B）、成分（c）および成分（d）に関し、化学構造がポリブタジエン骨格を有するものを用いると、より柔軟性の高い樹脂組成物を得ることができるため好ましい。また、これらポリブタジエン骨格中の2重結合は、特に高温空気雰囲気下において徐々に反応し、塗膜の硬質化、反り量の増加などの不具合を誘発させやすいが、これら2重結合を少なくとも50%以上水添することにより、これら不具合を低減させることができるようになりさらに好

ましい。

さらに、上記の成分（A）および成分（B）に関し、数平均分子量が800～35,000であることが好ましく、そして800～25,000であることがより好ましい。この範囲よりも分子量が大きい場合は、溶剤への溶解性が低下したり、構造の違う樹脂との混和性が低下するため、組成物として使用することが困難になる。また、組成物として調製することができた場合でも、組成物の糸引きが大きくなるため、基材への塗布性が低下する。一方、分子量がこの範囲よりも小さくなる場合は、柔軟性の低下や硬化収縮が大きくなる傾向が見られるためあまり好ましくない。同様に成分（c）および成分（d）に関し、数平均分子量が7,000～35,000であることが好ましく、さらには、7,000～25,000であることがより好ましい。この範囲よりも分子量が大きい場合は、溶剤への溶解性が低下したり、構造の違う樹脂との混和性が低下するため、組成物として使用することが困難になる。また、組成物として調製することができた場合でも、組成物の糸引きが大きくなるため、基材への塗布性が低下する。一方、成分（c）および成分（d）は、より柔軟性を高め、硬化収縮を押さえる働きをするため、分子量がこの範囲よりも小さくなる場合は、この効果をあまり発現させることができずあまり好ましくない。

エポキシ基含有樹脂（成分（A））としては、数平均分子量が800～35,000であり、1分子当たりの平均官能基数が2より大きく、かつ官能基当量が150～2,000g/molであるエポキシ樹脂であれば何れでも良いが、特に柔軟性のある骨格を有するものが好ましく、中でもポリブタジエン骨格を有するものがより柔軟性を付与する上で好ましく、例えば、「BF1000」（日本曹達（株）社製）などを挙げることができ、さらには水添ポリブタジエン骨格を有するものがより好ましく、例えば、「B-1000」（日本曹達（株）社製）

などのような平均分子量が 1,000 程度のポリブタジエンホモポリマー中の 2 重結合を部分的に水添した後に、残った 2 重結合をエポキシ化したようなエポキシ化水添ポリブタジエンや、「G I - 1000」（日本曹達（株）社製）などのような平均分子量が 1,000 程度の水添ポリブタジエンポリオールに 2,4-トリレンジイソシアネートなどのジイソシアネート化合物を、前者のポリオールの水酸基 1 当量に対して 2 当量の割合で仕込んで末端にイソシアネート基が残るように反応させ、さらにこの生成物に「エピオール G - 100」（日本油脂（株）社製）のような 1 分子中に水酸基 1 個を持つエポキシ化合物を付加させて得られたエポキシ化水添ポリブタジエンなどを挙げることができる。

エポキシ基含有樹脂（成分（c））としては、数平均分子量が 7,000~35,000 であり、1 分子当たりの平均官能基数が 2 以上で、官能基当量が 2,000~18,000 g/mol であるエポキシ樹脂であれば何れでも良いが、特に柔軟性のある骨格を有するものが好ましく、中でもポリブタジエン骨格を有するものがより柔軟性を付与する上で好ましく、例えば、「G - 3000」（日本曹達（株）社製）などのような平均分子量が 3,000 程度のポリブタジエンポリオールに 2,4-トリレンジイソシアネートなどのジイソシアネート化合物を、前者のポリオールの水酸基 1 当量に対して 1~2 当量の割合で仕込んで分子量が 7,000~35,000 程度で、末端にイソシアネート基が残るように高分子量化した後、さらにこの生成物に「エピオール G - 100」（日本油脂（株）社製）のような 1 分子中に水酸基 1 個を持つエポキシ化合物を付加させて得られたエポキシ化水添ポリブタジエンなどを挙げることができ、さらには、水添ポリブタジエン骨格を有するものがより好ましく、例えば、「G I - 3000」（日本曹達（株）社製）などのような平均分子量が 3,000 程度の水添ポリブタジエンポリオールに 2,4-トリレンジイソシアネートなどのジイソシアネート化合物を、前者のポリオールの水酸基 1 当量に対して 1~2 当量の割合で仕込ん

で分子量が7,000～35,000程度で、末端にイソシアネート基が残るよう高分子量化した後、さらにこの生成物に「エピオールG-100」（日本油脂（株）社製）のような1分子中に水酸基1個を持つエポキシ化合物を付加させて得られたエポキシ化水添ポリブタジエンなどを挙げることができる。

カルボキシル基、アミノ基、酸無水物基、ヒドラジド基、メルカブト基、水酸基およびイソシアネート基のうちの一種以上の官能基を含有しかつブロック化したカルボキシル基を持たない樹脂（成分（B））としては、数平均分子量が800～35,000であり、1分子当たりの平均官能基数が2より大きく、官能基当量が150～2,000g/molであり、官能基がカルボキシル基、アミノ基、酸無水物基、ヒドラジド基、メルカブト基、水酸基、または／およびイソシアネート基であるものならば何れでも良いが、特に柔軟性のある骨格を有するものが好ましく、中でもポリブタジエン骨格を有するものがより柔軟性を付与する上で好ましく、例えば、「ライコン130MA13」、および「ライコン131MA17」（いずれも、ライコンレジン社（株）製）などの無水マレイン酸変成ポリブタジエンや、「ハイカーCTBN1300×8」（宇部興産（株）社製）などのカルボキシル基末端ブタジエンアクリロニトリル共重合体や、「ハイカーATBN1300×16」（宇部興産（株）社製）などのアミン末端ブタジエンアクリロニトリル共重合体や、「R-45HT」（出光石油化学（株）社製）、「G-1000」、および「GQ-1000」（いずれも、日本曹達（株）社製）などのポリブタジエンポリオールや、「HTP-9」（出光石油化学（株）社製）などのポリブタジエンポリイソシアネートなどを挙げることができ、さらには、水添ポリブタジエン骨格を有するものがより好ましく、例えば、「B-100」（日本曹達（株）社製）などの平均分子量が1,000程度のポリブタジエンホモポリマー中の2重結合を部分的に水添した後に、残った2重結合を無水マレイン酸変成したような水添無水マレイン酸変成ポリブタジエンや、「

「G I - 1 0 0 0」（日本曹達（株）社製）などのような平均分子量が1, 000程度の水添ポリブタジエンポリオールにトリメリット酸無水物などの酸無水物化合物を、前者のポリオールの水酸基1当量に対して同じ当量分だけ仕込んで末端にカルボキシル基が残るように反応させた水添ポリブタジエンポリカルボン酸や、「G I - 1 0 0 0」（日本曹達（株）社製）などのような平均分子量が1, 000程度の水添ポリブタジエンポリオールに2, 4-トリレンジイソシアネートなどのジイソシアネート化合物を、前者のポリオールの水酸基1当量に対して2当量の割合で仕込んで末端にイソシアネート基が残るように反応させて得られた水添ポリブタジエンポリイソシアネートなどを挙げることができる。

カルボキシル基、アミノ基、酸無水物基、ヒドラジド基、メルカブト基、水酸基およびイソシアネート基のうちの一種類以上の官能基を含有しブロック化したカルボキシル基を持たない樹脂（成分（d））としては、数平均分子量が7, 000～35, 000であり、1分子当たりの平均官能基数が2以上で、官能基当量が2, 000～18, 000 g/molであり、官能基がカルボキシル基、アミノ基、酸無水物基、ヒドラジド基、メルカブト基、水酸基およびイソシアネート基の一種類以上であれば何れでも良いが、特に柔軟性のある骨格を有するものが好ましく、中でもポリブタジエン骨格を有するものがより柔軟性を付与する上で好ましく、例えば、「G - 3 0 0 0」（日本曹達（株）社製）などのような平均分子量が3, 000程度のポリブタジエンポリオールに2, 4-トリレンジイソシアネートなどのジイソシアネート化合物を、前者のポリオールの水酸基1当量に対して0.5～1当量の割合で仕込んで分子量が7, 000～35, 000程度で末端に水酸基が残るように高分子量化した後、さらにこの生成物にトリメリット酸無水物などの酸無水物化合物を、水酸基1当量に対して同じ当量分だけ仕込んで末端にカルボキシル基が残るように反応させて得られたポリブタジエンポリカルボン酸や、「G - 3 0 0 0」（日本曹達（株）社製）などのような平均

分子量が3,000程度のポリブタジエンポリオールに2,4-トリレンジイソシアネートなどのジイソシアネート化合物を、前者のポリオールの水酸基1当量に対して1~2当量の割合で仕込んで分子量が7,000~35,000程度で末端にイソシアネート基が残るように高分子量化した後、さらにこの生成物にベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物などの二官能酸無水物化合物を、水酸基1当量に対して2当量の割合で仕込んで末端に酸無水物基が残るように反応させて得られたポリブタジエンポリカルボン酸無水物などを挙げることができ、さらには、水添ポリブタジエン骨格を有するものがより好ましく、例えば、「G I 3 0 0 0」（日本曹達（株）社製）などの平均分子量が3,000程度の水添ポリブタジエンポリオールに2,4-トリレンジイソシアネートなどのジイソシアネート化合物を、前者のポリオールの水酸基1当量に対して0.5~1当量の割合で仕込んで分子量が7,000~35,000程度で末端に水酸基が残るように高分子量化した後、さらにこの生成物にトリメリット酸無水物などの酸無水物化合物を、水酸基1当量に対して同じ当量分だけ仕込んで末端にカルボキシル基が残るように反応させて得られた水添ポリブタジエンポリカルボン酸や、「G I - 3 0 0 0」に2,4-トリレンジイソシアネートなどのジイソシアネート化合物を、前者のポリオールの水酸基1当量に対して1~2当量の割合で仕込んで分子量が7,000~35,000程度で末端にイソシアネート基が残るように高分子量化した後、さらにこの生成物にベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物などの二官能酸無水物を、水酸基1当量に対して2当量の割合で仕込んで末端に酸無水物基が残るように反応させて得られた水添ポリブタジエンポリカルボン酸無水物などを挙げができる。

また、本発明の熱硬化性樹脂組成物には、以上の必須成分および所望成分の他に必要に応じて、エポキシ樹脂組成物の硬化促進剤や、充填剤、添加剤、チキソ

剤、溶剤等を添加しても差し支えないことはもちろんである。特に、耐折り曲げ性をより向上させるためにはゴム微粒子を添加することが好ましく、また、下地の銅回路や、ポリイミド、ポリエステルフィルムなどのベース基材、接着剤層との密着性をより向上させるためにはポリアミド微粒子を添加することが好ましい。

そのようなゴム微粒子としては、アクリロニトリルブタジエンゴム、ブタジエンゴム、アクリルゴムなどのゴム弾性を示す樹脂に化学的架橋処理を施し、有機溶剤に不溶かつ不融とした樹脂の微粒子体であるものなどどのようなものでも良く、例えば、「X E R - 9 1」（日本合成ゴム（株）社製）、「スタフィロイド A C 3 3 5 5」、「A C 3 8 3 2」、および「I M 1 0 1」（以上、武田薬品工業（株）社製）、「バラロイド E X L 2 6 5 5」、および「E X L 2 6 0 2」（以上、呉羽化学工業（株）社製）などを挙げることができる。

また、ポリアミド微粒子としては、ナイロンのような脂肪族ポリアミドやケブラーのような芳香族ポリアミド、さらには、ポリアミドイミドなど、アミド結合を有する樹脂の 50 ミクロン以下の微粒子であればどのようなものでも良く、例えば、「VESTOSINT 2070」（ダイセルヒュルス（株）社製）や、「S P 5 0 0」（東レ（株）社製）などを挙げることができる。

（発明を実施するための最良の形態）

以下、本発明に用いられるエポキシ樹脂およびエポキシ樹脂と反応し得る官能基を持つ樹脂の製造例、及び本発明の実施例を比較例とともに掲げ、本発明を具体的に説明する。

＜樹脂Cの製造＞

反応容器に「G I - 1 0 0 0」（OH末端水添ポリブタジエン、Mn = 約 1,

500、OH当量 = 801 g / eq.、そして固形分 = 100 w% : 日本曹達(株)社製) 1,000 g、「イブゾール150」(出光石油化学(株)社製) 998 g およびジブチル錫ジラウレート 0.1 g を投入して混合し、これを窒素気流下にて均一に溶解させた。均一になったところで 70°C に昇温し、更に搅拌しながらトルエン-2,4-ジイソシアネート (NCO当量 = 87.08 g / eq.) 217 g を 2 時間かけて滴下し、更に 1 時間同温度に保持した。滴定により NCO 含量が約 2.37 % になったところで、さらに「エビオールG-100」(OH基含有エポキシ化合物、OH当量 = 204 g / eq.、そして固形分 = 100 w%、日本油脂(株)社製) を 280 g 加え、70°C に保持したまま 2 時間搅拌した。FT-IR (フーリエ変換赤外分光法、Fourier Transform infrared spectroscopy) より 2,250 cm⁻¹ の NCO ピークの消失が確認されたところで降温して樹脂を得た。これを樹脂Cと称する。

樹脂Cの性状 : Mn = 1,621、エポキシ当量 (溶剤含) = 909 g / eq. 、そして固形分 = 60 w%。

<樹脂Dの製造>

反応容器に「G-3000」(OH末端ポリブタジエン、Mn = 約 3,000、OH当量 = 1,776 g / eq.、そして固形分 = 100 w% : 日本曹達(株)社製) 1,000 g、「イブゾール150」(出光石油化学(株)社製) 1,613 g およびジブチル錫ジラウレート 0.1 g を投入して混合し、これを窒素気流下にて均一に溶解させた。均一になったところで 70°C に昇温し、更に搅拌しながらトルエン-2,4-ジイソシアネート (NCO当量 = 87.08 g / eq.) 56.4 g を 2 時間かけて滴下し、更に 1 時間同温度に保持した。滴定により NCO 含量が約 0.13 % になったところで、さらに「エビオールG-100」(OH基含有エポキシ化合物、OH当量 = 204 g / eq.、そして固形分 = 100 w%、日本油脂(株)社製) を 19 g 加え、70°C に保持したまま 2 時

間攪拌した。FT-IRより $2, 250\text{ cm}^{-1}$ のNCOピークの消失が確認されたところで降温して樹脂を得た。これを樹脂Dと称する。

樹脂Dの性状： $M_n = 18, 125$ 、エポキシ当量（溶剤含）= 14, 470
 g/eq. 、そして固形分= 40 w%。

<樹脂Eの製造>

反応容器に「G I - 3000」（OH末端水添ポリブタジエン、 $M_n = \text{約} 3, 000$ 、OH当量= 1, 870 g/eq.、そして固形分= 100 w%：日本曹達（株）社製）1, 000 g、「イブゾール150」（出光石油化学（株）社製）1, 607. 4 g およびジブチル錫ジラウレート 0. 1 g を投入して混合し、これを窒素気流下にて均一に溶解させた。均一になったところで 70°C に昇温し、更に攪拌しながらトルエン-2, 4-ジイソシアネート（NCO当量= 87. 08 g/eq.）53. 6 g を2時間かけて滴下し、更に1時間同温度に保持した。滴定によりNCO含量が約 0. 13 % になったところで、さらに「エピオールG-100」（OH基含有エポキシ化合物、OH当量= 204 g/eq.、そして固形分= 100 w%、日本油脂（株）社製）を 18 g 加え、70°C に保持したまま 2 時間攪拌した。FT-IRより $2, 250\text{ cm}^{-1}$ のNCOピークの消失が確認されたところで降温して樹脂を得た。これを樹脂Eと称する。

樹脂Eの性状： $M_n = 17, 264$ 、エポキシ当量（溶剤含）= 15, 187
 g/eq. 、そして固形分= 40 w%。

<樹脂Fの製造>

反応容器に「G-1000」（OH末端ポリブタジエン、 $M_n = \text{約} 1, 500$ 、OH当量= 768. 6 g/eq.、そして固形分= 100 w%：日本曹達（株）社製）1, 000 g、「イブゾール150」（出光石油化学（株）社製）27. 8 g、およびエチルジグリコールアセテート（ダイセル化学工業（株）社製）556 g を投入して混合し、これを窒素気流下にて均一に溶解させた。均一になっ

たところでジメチルベンジルアミン 10 g およびトリメリット酸無水物（分子量 192）250 g を添加混合し、140°Cに昇温して攪拌した。滴定により酸価が約 70 mg KOH/g 付近に安定したところで降温して樹脂を得た。これを樹脂Fと称する。

樹脂Fの性状：Mn = 1, 711、酸価（溶剤含）= 70. 1 mg KOH/g
、そして固体分 = 60 w%。

<樹脂Gの製造>

反応容器に「G I - 1000」（OH末端水添ポリブタジエン、Mn = 約 1, 500、OH当量 = 801 g/eq.、そして固体分 = 100 w%：日本曹達（株）社製）1, 000 g、「イブゾール 150」（出光石油化学（株）社製）276 g およびエチルジグリコールアセテート（ダイセル化学工業（株）社製）551 g を投入して混合し、これを窒素気流下にて均一に溶解させた。均一になったところでジメチルベンジルアミン 10 g およびトリメリット酸無水物（分子量 192）240 g を添加混合し、140°Cに昇温して攪拌した。滴定により酸価が約 71 mg KOH/g に安定したところで降温して樹脂を得た。これを樹脂Gと称する。

樹脂Gの性状：Mn = 1, 684、酸価（溶剤含）= 70. 7 mg KOH/g
、そして固体分 = 60 w%。

<樹脂Hの製造>

反応容器に「G - 3000」（OH末端ポリブタジエン、Mn = 約 3, 000、OH当量 = 1, 776 g/eq.、そして固体分 = 100 w%：日本曹達（株）社製）1, 000 g、「イブゾール 150」（出光石油化学（株）社製）528. 4 g およびジブチル錫ジラウレート 0. 1 g を投入して混合し、これを窒素気流下にて均一に溶解させた。均一になったところで 70°C に昇温し、更に攪拌しながらトルエン-2, 4-ジイソシアネート（NCO 当量 = 87. 08 g/e

q.) 42.6 g を 2 時間かけて滴下し、更に 1 時間同温度に保持した。FT-IR より 2, 250 cm⁻¹ の NCO ピークの消失が確認されたところで、さらにエチルジグリコールアセテート（ダイセル化学工業（株）社製）1, 056.7 g、ジメチルベンジルアミン 10 g およびトリメリット酸無水物（分子量 192）14.1 g を添加混合し、140°C に昇温して攪拌した。滴定により酸価が約 3 mg KOH/g 付近になったところで降温して樹脂を得た。これを樹脂 H と称する。

樹脂 H の性状 : Mn = 16, 244、酸価（溶剤含）= 3. 1 mg KOH/g
、そして固形分 = 40 w%。

<樹脂 I の製造>

反応容器に「GI-3000」（OH 末端水添ポリブタジエン、Mn = 約 3,000、OH 当量 = 1,870 g/eq.、そして固形分 = 100 w%：日本曹達（株）社製）1,000 g、「イブゾール 150」（出光石油化学（株）社製）527 g およびジブチル錫ジラウレート 0.1 g を投入して混合し、これを窒素気流下にて均一に溶解させた。均一になったところで 70°C に昇温し、更に攪拌しながらトルエン-2,4-ジイソシアネート（NCO 当量 = 87.08 g/eq.）40.5 g を 2 時間かけて滴下し、更に 1 時間同温度に保持した。FT-IR より 2, 250 cm⁻¹ の NCO ピークの消失が確認されたところで、さらにエチルジグリコールアセテート（ダイセル化学工業（株）社製）1, 054 g、ジメチルベンジルアミン 10 g およびトリメリット酸無水物（分子量 192）13.4 g を添加混合し、150°C に昇温して攪拌した。滴定により酸価が約 3.0 mg KOH/g 付近になったところで降温して樹脂を得た。これを樹脂 I と称する。

樹脂 I の性状 : Mn = 17, 865、酸価（溶剤含）= 3. 0 mg KOH/g
、そして固形分 = 40 w%。

<樹脂Jの製造>

反応容器に「G-3000」(OH末端ポリブタジエン、Mn=約3,000、OH当量=1,776 g/eq.、そして固形分=100w%:日本曹達(株)社製)1,000g、「イブゾール150」(出光石油化学(株)社製)541.8gおよびジブチル錫ジラウレート0.1gを投入して混合し、これを窒素気流下にて均一に溶解させた。均一になったところで70°Cに昇温し、更に攪拌しながらトルエン-2,4-ジイソシアネート(NCO当量=87.08 g/eq.)56.4gを2時間かけて滴下し、更に1時間同温度に保持した。滴定によりNCO含量が約0.13%になったところで、さらにエチルジグリコールアセテート(ダイセル化学工業(株)社製)1,083.6g、ジメチルベンジルアミン10gおよびベンゾフェノンテトラカルボン酸二酸無水物(酸無水物当量161 g/eq.)27.2gを添加混合し、140°Cに昇温して攪拌した。FT-IRより2,250 cm⁻¹のNCOピークの消失が確認されたところで降温して樹脂を得た。これを樹脂Jと称する。

樹脂Jの性状: Mn=約19,962、酸無水物当量(溶剤含)=32,059 g/eq.、そして固形分=40w%。

実施例に用いた各成分を以下に示す。

<エポキシ樹脂(A1)>

- ・「BF1000」(ポリブタジエン骨格保有、Mn=1,500、エポキシ当量=178 g/eq.、そして固形分=100w%、日本曹達(株)社製)
- ・樹脂C(水添ポリブタジエン骨格保有、Mn=1,621、エポキシ当量(溶剤含)=909 g/eq.、そして固形分=60w%)

<エポキシ樹脂(A2)>

- ・樹脂D(ポリブタジエン骨格保有、Mn=18,125、エポキシ当量(溶剤

含) = 14, 470 g/eq.、そして固形分=40w%)

・樹脂E (水添ポリブタジエン骨格保有、Mn = 17, 264、エポキシ当量(溶剤含) = 15, 187 g/eq.、そして固形分=40w%)

<エポキシ基と反応し得る樹脂(B1)>

・「ライコン131MA17」(無水マレイン酸変成ポリブタジエン、Mn = 5, 100、酸無水物当量 = 577 g/eq.、そして固形分=100w%、ライコンレジン社(株)製)

・樹脂F (カルボキシル基含有ポリブタジエン、Mn = 1, 711、酸価(溶剤含) = 70. 1 mg KOH/g、そして固形分=60w%)

・樹脂G (カルボキシル基含有水添ポリブタジエン、Mn = 1, 684、酸価(溶剤含) = 70. 7 mg KOH/g、そして固形分=60w%)

<エポキシ基と反応し得る樹脂(B2)>

・樹脂H (カルボキシル基含有ポリブタジエン、Mn = 16, 244、酸価(溶剤含) = 3. 1 mg KOH/g、そして固形分=40w%)

・樹脂I (水添ポリブタジエン骨格保有、Mn = 17, 865、酸価(溶剤含) = 3. 0 mg KOH/g、そして固形分=40w%)

・樹脂J (酸無水物基含有水添ポリブタジエン、Mn = 約19, 962、酸無水物当量(溶剤含) = 32, 059 g/eq.、そして固形分=40w%)

<ポリアミド微粒子>

・「VENTSINT 2070」(ダイセルヒュルス(株)社製)

<ゴム微粒子>

・「EXR-91」(日本合成ゴム(株)社製)

また、比較例として特別に用いた成分を以下に示す。

・「エピコート828」(分子量が800以下かつ2官能であるエポキシ樹脂、

$M_n = \text{約 } 380$ 、エポキシ当量 = 185 g/eq. 、そして固形分 = 100w\%
 、油化シェルエポキシ（株）社製）

- ・「EPU-11」（分子量が 800 以下かつ 2 官能であるゴム変成エポキシ樹脂、 $M_n = \text{約 } 600$ 、エポキシ当量 = 300 g/eq. 、そして固形分 = 100w\% 、旭電化工業（株）社製）

- ・「TSR-960」（分子量が 800 以下かつ 2 官能であるゴム変成エポキシ樹脂、 $M_n = \text{約 } 480$ 、エポキシ当量 = 240 g/eq. 、そして固形分 = 100w\% 、大日本インキ化学（株）社製）

- ・「BN1015」（1 分子当たりの官能基数が $1 \sim 2$ であるマレイン化ポリブタジエン、 $M_n = \text{約 } 1,200$ 、酸無水物当量 = 774 g/eq. 、そして固形分 = 100w\% 、日本曹達（株）社製）

硬化性樹脂組成物の調製について以下に示す。

実施例 1 ~ 11

前記したエポキシ樹脂（A1）および（A2）、エポキシ基と反応する樹脂（B1）および（B2）、ならびにゴム微粒子およびポリアミド微粒子を適宜配合し、更にその他の成分として、硬化促進剤として「PN23」（味の素（株）社製）、ダレ防止剤として「アエロジル200」（日本アエロジル（株）社製）、および粘度調整溶剤としてカルピトールアセテートを配合ごとに適量加えて混合し、3本ロールを用いて混練りして試料 A1 ~ 11 を調製した。各実施例の組成物の内容及びそれらに関する物性測定の結果を後掲第1表に併せて記載する。

また、前記した汎用のエポキシ樹脂や一般に可とう性付与の目的で用いるエポキシ樹脂、およびエポキシ基と反応し得る樹脂を用い、これに実施例で使用した樹脂と組み合わせ、さらにはゴム微粒子およびポリアミド微粒子を適宜配合し、更にその他の成分として、硬化促進剤として「PN23」（味の素（株）社製）

、ダレ防止剤として「アエロジル200」（日本アエロジル（株）社製）、そして粘度調整溶剤としてカルビトールアセテートを配合ごとに適量加えて混合し、3本ロールを用いて混練りして、実施例におけると同様に比較試料B1～5を調製した。各比較例の組成物の内容及びそれらに関する物性測定の結果を後掲第2表に併せて記載する。

なお、試験塗膜の作成および塗膜特性の測定は、次のようにして行ったものである。

<試験塗膜の作製>

第1表に示す配合により調製した試料A-1～11、及び第2表に示す配合により調製した比較試料B-1～5について、これらを各々任意の基材に硬化時で約25μm厚になるよう塗布し、150°C×1時間の条件で硬化処理を行って、試験サンプルを作製した。

<塗膜特性の測定>

前記により作製した塗膜について、下記の特性を測定した。

①硬化収縮による反り量：35mm×60mm×75μmのポリイミドフィルム上に25mm×35mm×25μmで塗布し、硬化処理後（150°C×1時間）の反り量を測定。また、試験片をさらに150°Cで7時間熱処理したときの反り量を測定。

②耐屈曲性：75μmのポリイミドフィルム上に試験塗膜作成方法に従って塗膜を形成させ、180度に折り曲げ、爪でしごいたときのクラックの有無や白化などを観察。

→×：クラック発生、△：白化、そして○：異常なし。

③半田耐熱性：試験塗膜作成方法に従って塗膜を形成させ、フラックスJS-64MS-Sを塗布し、それを260°Cのハンダ浴に10秒間浸漬。

→ ○：異常なし、そして×：膨れ発生。

④電気絶縁性：導体幅0.318mmのくし型電極に試験塗膜作成方法に従って塗膜を形成させ、煮沸1時間後の電気抵抗を測定。

⑤耐薬品性：試験塗膜作成方法に従って塗膜を形成させ、この塗膜をイソプロパノールをしみ込ませたウエスでラビングする。

→○：異常なし、そして×：塗膜劣化。

⑥密着性（銅およびポリイミド）：JIS D 0202に準じる。銅またはポリイミド上に試験塗膜作成方法に従って塗膜を形成させ、この塗膜を100×100でクロスカットし、テープピールをしたときの残ったブロックの数をカウントした。

→×：0／100～50／100、△：51／100～99／100、そして○
100／100。

⑦密着性（IC封止樹脂）：銅をエッチングして、接着剤層がむき出しになつたTABテープに試験塗膜作成方法に従って塗膜を形成させ、この塗膜上にIC封止樹脂を約200μm厚に塗布し硬化させ試験片を作成。手で試験片を折り曲げ、封止樹脂の剥がれ具合を観察する。

IC封止樹脂A：「XS8103」（ナミックス（株）社製）

IC封止樹脂B：「CEL-C-5020」（日立化成（株）社製）

→×：組成物塗膜／封止樹脂間界面剥離

△：組成物塗膜及び封止樹脂の凝集破壊と界面剥離が共存し、割合として凝集破壊<界面剥離、

○：組成物塗膜及び封止樹脂の凝集破壊と界面剥離が共存し、割合として凝集破壊>界面剥離、そして

◎：組成物塗膜と封止樹脂の各々で凝集破壊。

⑧鉛筆硬度：銅上に試験塗膜作成方法に従って塗膜を形成させ、鉛筆引っ掻き

試験方法で評価した。塗膜にキズがついて下地が見えた時の鉛筆より一つ手前の記号を表記する。

⑨Snメッキ耐性：銅上に試験塗膜作成方法に従って塗膜を形成させ、これを錫メッキ液（「TIN POSIT LT34」（SHIPLEY FAR EAST LTD.））に70°C 5分浸漬させる。浸漬後よく水洗いし、80°Cで30分で乾燥させ、塗膜の外観を目視で観察する。

→×：著しく劣化、△：表面が白化、そして○：変化無し。

第1表（実施例）

配合成分			A 1	A 2
成分(A)	PB・エボキシ	BF1000 (a)	10	2
	水添PB・エボキシ	樹脂C (b)		
成分(c)	PB・エボキシ	樹脂D (c)		20
	水添PB・エボキシ	樹脂E (d)		
成分(B)	PB・酸無水物	ライコン131MA17 (e)	32.4	7.3
	PB・カルボン酸	樹脂F (f)		
	水添PB・カルボン酸	樹脂G (g)		
成分(d)	PB・カルボン酸	樹脂H (h)		
	水添PB・カルボン酸	樹脂I (i)		
	PB・無水物	樹脂J (j)		
ホリミド微粒子		VENTSIMT2070 (k)		
ゴム微粒子		XER-91 (l)		
反り(mm)		硬化後(150°Cで 1時間後) (m)	0.5	0.2
		150°Cで7時間後 (n)	2.5	2.2
耐屈曲性		(o)	○	○
半田耐熱		(p)	○	○
鉛筆硬度		(q)	2 H	H
Snメッキ耐性		(r)	○	○
密着性(1)	銅上	(s)	○	○
	ホリミド上	(t)	○	○
密着性(2)	封止樹脂A	(u)	○	○
	封止樹脂B	(v)	○	△
耐薬品性		イソプロパンール・ ラビング (w)	○	○
電気絶縁性(Ω)		(x)	10乗	10乗

第1表（続き）

	A 3	A 4	A 5	A 6	A 7	A 8	A 9	A 10	A 11
(a)	1.3	10	2	1.3					
(b)					16.7	10	10.2	16.7	10
(c)			20						
(d)						10			10
(e)	4								
(f)		45	10	5					
(g)					14.5	9.3	8.3	14.5	9.3
(h)				17.5					
(i)							12.5		
(j)	15								
(k)								0.5	0.5
(l)								0.5	0.5
(m)	0.2	0.6	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
(n)	2.1	2.7	2.3	2.4	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
(o)	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(p)	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(q)	H	2H	H	H	2H	H	H	H	H
(r)	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(s)	○	○	○	○	○	△	△	○	○
(t)	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(u)	○	○	○	○	○	△	△	◎	○
(v)	△	○	△	△	△	△	△	○	○
(w)	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(x)	10乗	10乗	10乗	10乗	10乗	10乗	10乗	10乗	10乗

第2表(比較例)

配合成分		B 1	B 2	B 3	B 4	B 5
Eポキシ樹脂 分子量: 800以下	ビニル	10				
	EPU-11		10			
	TSR-760		10			
実施例に用いた樹脂 実施例に用いた樹脂	樹脂C				51	
	樹脂D					25
硬化剤 官能基数: 1~2	BN1015				43.5	
	実施例に用いた樹脂 ライコソ131MA17	31.2	19.2	12		
					31.1	
反り(mm) 耐屈曲性 半田耐熱 鉛筆硬度	硬化後(150°Cで1時間後)	3.1	1.7	1.8	0.2	0
	150°Cで7時間後	4.5	3.1	3.2	0.7	0.1
S nメッキ耐性 密着性(1) 密着性(2)	△	○	○	○	○	○
	銅上 ガリミド上	○	○	○	×	×
耐薬品性 電気絶縁性(Ω)	封止樹脂A	○	○	○	△	△
	封止樹脂B	○	○	○		
	イリヤノーナ・ヒツク	○	○	○	×	×
		10乗	10乗	10乗	8乗	9乗

上掲第1表および第2表に示す測定結果から、本発明の熱硬化性樹脂組成物はその硬化塗膜は、通常の組成物と比べ反り量が小さく、特に分子内の2重結合を水添したものは高温に長時間放置した後でも反り量の増加がほとんど見られないことが分かる。加えて、この硬化塗膜は密着性、耐薬品性、耐熱性および耐折り曲げ性にも優れていることから、本発明の熱硬化性樹脂組成物は包装材料やフィルムなどの柔軟性のある基材同士の接着や、これら表面のコーティングなどの用途に適していることが判る。また、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、その硬化塗膜が電気絶縁性や銅やポリイミドフィルムとの密着性にも優れていることから、フレキシブル回路基板用オーバーコート剤としても有用であり、さらには、耐Snメッキ性やICの封止樹脂との密着性も優れていることから、TAB方式のフィルムキャリアのオーバーコート剤への適用にも好適である。

(産業上の利用可能性)

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、従来の組成物と比べ、その硬化物は高温に長時間放置した後でも反り量の増加が特に小さく、かつ柔軟性、耐薬品性、耐熱性、電気絶縁性、耐Snメッキ性や、ポリイミドや銅やIC封止樹脂との密着性にも優れていることから、包装材料やフィルムなどの柔軟性のある基材同士の接着や、これら表面のコーティングなどの用途、さらにはフレキシブル回路基板用オーバーコート剤やフィルムキャリアのオーバーコート剤としても有用である。

請求の範囲

1. 数平均分子量が800～35,000であり、1分子当たりの平均官能基数が2より大きく、かつ官能基当量が150～2,000g/molであり、そしてポリブタジエンまたは水添ポリブタジエン骨格を有していてもよいエポキシ樹脂（成分（A））、ならびに、数平均分子量が800～35,000であり、1分子当たりの平均官能基数が2より大きく、官能基当量が150～2,000g/molであり、アミノ基、カルボキシル基、酸無水物基、メルカブト基、水酸基、イソシアネート基およびヒドラジド基のうちの一種以上の官能基を含有しつつblock化したカルボキシル基を持たない、そしてポリブタジエンまたは水添ポリブタジエン骨格を有していてもよい樹脂（成分（B））を含有し、そして成分（A）のエポキシ基に対する成分（B）のエポキシ基と反応し得る官能基の総当量数比が0.5～2.0であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

2. 数平均分子量が7,000～35,000であり、1分子当たりの平均官能基数が2以上で、官能基当量が2,000～18,000g/molであり、そしてポリブタジエンまたは水添ポリブタジエン骨格を有していてもよいエポキシ樹脂（成分（c））を請求項1記載の成分（A）のエポキシ樹脂に併用し、両者を総平均当量が300～2,000g/molとなる割合で含有せしめ（ここに、両エポキシ樹脂を合して成分（C）と言う）、あるいは／ならびに、数平均分子量が7,000～35,000であり、1分子当たりの平均官能基数が2以上で、官能基当量が2,000～18,000g/molであり、アミノ基、カルボキシル基、酸無水物基、メルカブト基、水酸基、イソシアネート基およびヒドラジド基のうちの一種以上の官能基を含有しつつblock化したカルボキシル基を持たない、そしてポリブタジエンまたは水添ポリブタジエン骨格を有していてもよい樹脂（成分（d））を請求項1記載の成分（B）の樹脂に併用し、両

者を総平均当量が300～2,000g/molとなる割合で含有せしめ（ここに、両樹脂を合して成分（D）という）、そして成分（C）のエポキシ基に対する成分（D）のエポキシ基と反応し得る官能基の総当量数比が0.5～2.0であることを特徴とする請求項1記載の熱硬化性樹脂組成物。

3. 請求項1または2記載の熱硬化性樹脂組成物を用いたことを特徴とするフレキシブル回路基板用オーバーコート剤。

4. 絶縁性フィルムとその上に金属箔膜で形成されたパターンを有し、折り曲げ部の絶縁フィルムの一部または全てが除去されているフィルムキャリアにおいて、折り曲げ部を含む接続部以外の配線パターン面側に請求項3記載のフレキシブル回路基板用オーバーコート剤を塗布して硬化せしめたことを特徴とするフィルムキャリア。

5. 請求項4記載のフィルムキャリアを用いたことを特徴とするフィルムキャリアデバイス。